

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298287

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C08G 75/06

C08G 59/66

G02B 1/04

(21)Application number : 09-104724

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 22.04.1997

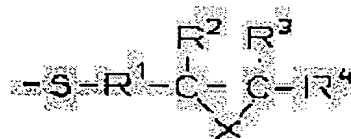
(72)Inventor : AMETANI SHOICHI
SHIMUTA MASANORI
TAKEUCHI MOTOHARU
MIZUNO KATSUYUKI

(54) NOVEL RESIN FOR OPTICAL MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the oxidation resistance of a resin obtd. from a compd. having a structure contg. a 3-membered ring comprising an S or O atom and two carbon atoms and a sulfur compd. having an SH group by specifying the ratio of the number of moles of SH group to the total number of moles of episulfide group and/or epoxy group.

SOLUTION: The sulfur compd. (A) having an episulfide group has at least one structure represented by the formula (R1 is a 1-10C hydrocarbon group; R2 to R4 are each H or a 1-10C hydrocarbon group; and X is O or S provided the number of S atoms is at least 50% of the sum of S and O atoms constituting the 3-membered rings), examples being bis(β -epithiopropyl) sulfide and a compd. formed by substituting at least one hydrogen atom of the episulfide group thereof with a methyl group. The compd.(B) having at least one SH group per molecule is e.g. a mercaptan or a thiophenol. The ratio of the number of moles of SH group of ingredient B to the total number of moles of episulfide group and/or epoxy group of ingredient A is 0.001-0.5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3465528
[Date of registration] 29.08.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-02663
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 20.02.2003
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298287

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 75/06

C 0 8 G 75/06

59/66

59/66

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-104724

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 4 月 22 日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 雨谷 章一

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 紫牟田 正則

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 竹内 基晴

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

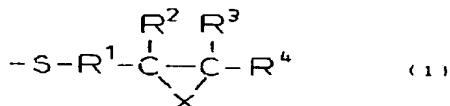
(54) 【発明の名称】 新規な光学材料用樹脂

(57) 【要約】

【課題】 エビスルフィド構造を有する新規な含硫黄化合物を重合硬化して得られる光学材料用樹脂の耐酸化性を改良すること。

【解決手段】 下記 (1) 式で表される構造を 1 分子中に 1 個以上有する化合物と、

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数 1～10 の炭化水素、 R^2 , R^3 , R^4 はそれぞれ炭素数 1～10 の炭化水素または水素を示す。X は S または O を示し、この S の個数は三員環を構成する S と O の合計に対して平均で 50% 以上である。) SH 基を 1 分子当たり 1 個以上有する化合物とからなる樹脂用組成物。

(2)

特開平 10-298287

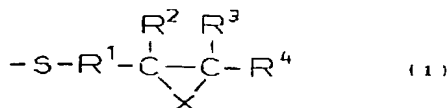
1

2

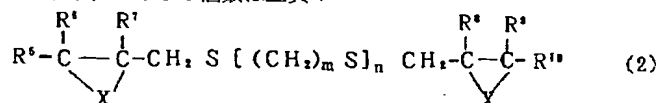
【特許請求の範囲】

【請求項 1】(a) 下記(1)式で表される構造を 1 分子中に 1 個以上有する化合物と、

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数 1～10 の炭化水素、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数 1～10 の炭化水素基または水素を示す。X は S または O を示し、この S の個数は三員*



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{10}$ はそれぞれ炭素数 1～10 の炭化水素基または水素を示す。X は S または O を示し、この S の個数は三員環を構成する S と O の合計に対して平均で 50% 以上である。m は 1～6、n は 0～4 を示す。)

【請求項 3】請求項 1 記載の組成物を重合硬化して得られる樹脂。

【請求項 4】請求項 1 記載の組成物を重合硬化して得られる光学材料。

【請求項 5】請求項 1 記載の組成物を重合硬化して樹脂を得る方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター等の光学材料、中でも、眼鏡用プラスチックレンズの原料として好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特に眼鏡レンズに近年多用されている。光学材料、特に、眼鏡レンズに要求される性能は、低比重に加えるに、光学性能としては高屈折率と高アッペ数であり、物理的性能としては、高耐熱性、高強度である。高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッペ数はレンズの色収差を低減し、高耐熱性、高強度は二次加工を容易にするとともに、安全性等の観点から重要である。従来技術における高屈折率を有する材料は、ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応により得られるチオウレタン構造を有する熱硬化型光学材料(特公平 4-58489 号公報、特開平 5-148340 号公報)等に提案されている。さらには、エポキシ樹脂またはエビスルフィド樹脂を 2 官能以上の化合物と重合しレンズを得る技術も、特開平 1-98615 号公報、特開平 3-81320 号公報、国際公開 WO 8910575 に提案されている。しかし、さらに高い屈折率が望ましいことは言う

* 環を構成する S と O の合計に対して平均で 50% 以上である。)

(b) SH 基を 1 分子あたり 1 個以上有する化合物とから成り、上記(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基の総計のモル数に対する(b)化合物中の SH 基の総計のモル数の比が 0.001～0.5 である樹脂用組成物。

【請求項 2】下記(2)式で表される請求項 1 記載の樹脂用組成物。

【化 2】

までもない。一方、光学材料に要求されるもう一つの重要な性能として色収差が少ないことが挙げられる。色収差はアッペ数が高い程良好となるため高アッペ数材料が望まれる。すなわち、高屈折率と高アッペ数の同時実現も望まれている。しかしながら、一般に、アッペ数は屈折率の上昇に伴い低下する傾向を示し、従来技術の化合物を原料とするプラスチック材料では、屈折率 1.50 から 1.55 の場合アッペ数は約 50 から 55 が、屈折率 1.60 の場合 40、屈折率 1.66 の場合 31 程度が限界であり、屈折率 1.7 を無理に実現しようとした場合、アッペ数は 30 程度以下となり実用に耐え得るものではなかった。さらに、従来技術、特にチオウレタン材料等の場合、高屈折率発現のためには原料硫黄化合物の分子量が大となり、このため架橋密度が低下し、また、高アッペ数発現のためにはアルキル基含有量が増加し、このため原料化合物を構成する分子の剛直性が低下し、結果として耐熱性低下等の支障をきたしている。つまり、従来技術により得られるエビスルフィド化合物、ポリチオール化合物とイソシアネート化合物による光学材料では、高屈折率化には限界があり、さらに、高屈折率化はアッペ数の低下をもたらすため、十分に高い屈折率とアッペ数のバランスが得られなかった。この問題を解決するために、本願発明者らは薄い肉厚および低い色収差を有する光学材料を可能とするエビスルフィド構造を有する新規な含硫黄化合物を見だし、先に特許出願を行った(特願平 8-214631、特願平 8-5797)。しかしながら、該含硫黄化合物を重合硬化させて得られる光学材料は、耐酸化性が十分には満足されるのではなく、長期の保存時および加熱処理を必要とする工程で着色し易い傾向を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、先に本発明者が見出したエビスルフィド構造を有する新規な含硫黄化合物を重合硬化して得られる樹脂の耐酸化性を改良することを目的としてなされたものである。

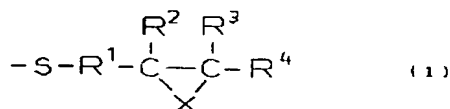
3

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な欠点を克服する方法について種々検討した結果、

(a) (1) 式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物と、

【化3】

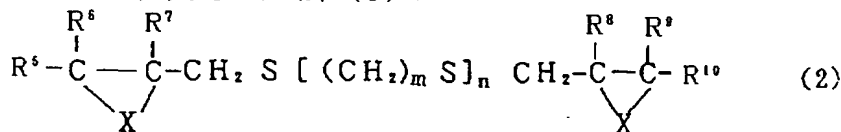


(式中、R¹ は炭素数1～10の炭化水素、R²、R³、R⁴ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。XはSまたはOを示し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

(b) SH基を1分子あたり1個以上有する化合物とかなり、上記(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエボキシ基の総計のモル数に対する(b)化合物中のSH基の総計のモル数の比が0.001～0.5である樹脂用組成物を重合硬化して得られる樹脂が、優れた耐酸化性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明においては、(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエボキシ基の総計に対する(b)化合物中のSH基の総計のモル比は、通常は0.001以上0.5以下であり、好ましくは0.001以上0.3以下、より好ましくは0.001以上0.2以下、最も好ましくは0.01以上0.1未満である。

(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエボキシ基の総計に対する(b)化合物中のSH基の合計のモル比の範囲が0.5を超える場合、重合硬化して得られる光学材料の耐熱性が低下し光学材料として使用に耐えなくなり、また、0.001より小さい場合、本発明の目的である高い耐酸化性が満足されない。本発明の主旨の一つである高い屈折率を発現するためには、(1)*



(式中、R⁵～R¹⁰はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。XはSまたはOを示し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。mは1～6、nは0～4を示す。) また、これらの好ましい具体的例示としては、ビス(β-エビチオプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(β-エビチオプロピルチオ)エタン、1,3-ビス(β-エビチオプロピルチオ)プロパン、1,2-ビス(β-エビチオプロピルチオ)プロパン、1-(β-エビチオプロピルチオ)-2-(β-エビチオプロピルチオ)メチ

(3)

特開平10-298287

4

* 式中のR¹は、好ましくはメチレンおよびエチレンであり、(1)式中のR²、R³、R⁴は好ましくは水素およびメチル基である。より好ましくはR¹はメチレンであり、R²、R³、R⁴は水素である。また、(1)式および(2)式中のSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して好ましくは平均で90%以上であり、より好ましくは平均で95%以上、最も好ましくは実質的に100%である。

【発明の実施の形態】

10 【0006】本発明の(a)化合物の(1)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物を以下に例示する。

(I) (1)式で表される構造を1分子中に1個有する化合物の具体例としては、ビス(β-エビチオプロピル)スルフィドおよび該化合物のエビスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられる。

(II) (1)式で表される構造を1分子中に2個以上有する化合物としては、

20 (A) (1)式で表される構造が2個以上結合した鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物

(B) (1)式で表される構造が2個以上結合した環状脂肪族骨格を有する有機化合物

(C) (1)式で表される構造が2個以上結合した芳香族骨格を有する有機化合物

以上の(A)、(B)、(C)の化合物があげられて、さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、エーテル、スルホン、ケトン、エステル等の結合を含んでもよい。

30 【0007】(A)の鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物は、直鎖および分岐状に分類され、いずれでもかまわないが、特に好ましくは、下記(2)式で表される直鎖の化合物である。

【化4】

ル)プロパン、1,4-ビス(β-エビチオプロピルチオ)ブタン、1,3-ビス(β-エビチオプロピルチオ)ブタン、1-(β-エビチオプロピルチオ)-3-(β-エビチオプロピルチオ)メチル)ブタン、1,5-ビス(β-エビチオプロピルチオ)ペンタン、1-(β-エビチオプロピルチオ)-4-(β-エビチオプロピルチオ)メチル)ペンタン、1,6-ビス(β-エビチオプロピルチオ)ヘキサン、1-(β-エビチオプロピルチオ)-5-(β-エビチオプロピルチオ)メチル)ヘキサン、1-(β-エビチオプロピルチオ)-2-{(2

50

(4)

特開平10-298287

5

β -エビチオプロビルチオエチル)チオ]エタン、1- β -エビチオプロビルチオ)-2-[2-(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオエチル)チオ]エタン等の鎖状有機化合物等を、また、テトラキス(β -エビチオプロビルチオメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(β -エビチオプロビルチオメチル)プロパン、1, 5-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-2-(β -エビチオプロビルチオメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-2, 4-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3-チアペンタン、1-(β -エビチオプロビルチオ)-2, 2-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス(β -エビチオプロビルチオ)-4-(β -エビチオプロビルチオメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4-(β -エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4, 4-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4, 4-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-2, 4, 5-トリス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-5-(β -エビチオプロビルチオメチル)-5-[(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオメチル]-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-5, 6-ビス[(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオ]-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4, 8-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-5, 7-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-5, 7-[(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオメチル]-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4, 7-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン等の分岐状有機化合物およびこれらの化合物のエビスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられる。

【0008】(B)の環状脂肪族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1, 3および1, 4-ビス(β -エビチオプロビルチオ)シクロヘキサン、1, 3および1, 4-ビス(β -エビチオプロビルチオ)シクロヘキサン、ビス[4-(β -エビチオ

6

ロビルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β -エビチオプロビルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン等の環状脂肪族有機化合物およびこれらの化合物のエビスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられる。

【0009】(C)の芳香族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1, 3および1, 4-ビス(β -エビチオプロビルチオ)ベンゼン、1, 3および1, 4-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)ベンゼン、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス(β -エビチオプロビルチオ)ビフェニル等の芳香族有機化合物およびこれらの化合物のエビスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられる。しかしながら、これらに限定されるわけではなく、また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。最も好ましい化合物は、ビス(β -エビチオプロビル)スルフィドである。

【0010】本発明の(b)化合物であるSH基を1個以上有する化合物とは、メルカプタン類、チオフェノール類、および、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するメルカプタン類、チオフェノール類等があげられる。より具体的には、メルカプタン類としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、アリルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、tert-ノニルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、4-クロロベンジルメルカプタン、メチルチオグリコーレート、エチルチオグリコーレート、n-ブチルチオグリコーレート、n-オクチルチオグリコーレート、メチル(3-メルカプトプロピオネート)、エチル(3-メルカプトプロピオネート)、3-メトキシブチル(3-メルカプトプロピオネート)、n-ブチル(3-メルカプトプロピオネート)、2-エチルヘキシル(3-メルカプトプロピオネート)、n-オクチル(3-メルカプトプロピオネート)等のモノメルカプタン類；メタンジチオ

特開平10-298287

8

10

20

30

40

50

(6)

特開平10-298287

9

10

ン、2-あるいは4-アミノピペリジン、2-あるいは4-アミノメチルピペリジン、2-あるいは4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジン、o-, m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-あるいは2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは、2, 6-ナフタレンジアミン、ベンジン、4, 4'-ビス(o-トルイジン)、ジアニジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルピペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロピルピペラジン)、2, 6-ジアミノピリジン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン等の1級ボリアミン；ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2-, 3-, 4-ピコリン、2, 4-, 2, 6-, 3, 5-ルベチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級アミン；N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N,

10

20

30

40

50

N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ(4-ピペリジル)メタン、1, 2-ジ(4-ピペリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ボリアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-iso-プロピルアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-iso-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ペンチルアミン、トリ-3-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリドデシルアミン、トリラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、N, N'-ジメチルヘキシルアミン、N-メチルジヘキシルアミン、N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N, N'-ジエチルエタノールアミン、N, N'-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N'-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N'-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール、2-(N, N'-ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N'-ジメチルアニリン、N, N'-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等の3級アミン；テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス((2-ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメチレントトラミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、2, 4, 6-トリス(N, N'-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ボリアミン；イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、

(7)

特開平10-298287

11

ール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3,3-ビス-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類；1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のアミジン類；以上に代表されるアミン系化合物。

(2)(1)のアミン類とハロゲン、鉍酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との4級アンモニウム塩。

(3)(1)のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(4)トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリ-iso-プロピルフォスフィン、トリ-n-ブチルフォスフィン、トリ-n-ヘキシルフォスフィン、トリ-n-オクチルフォスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジメチルフェニルフォスフィン、ジエチルフェニルフォスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルフォスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類。

(5)塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、炭酸等の鉍酸類およびこれらの半エステル類。

(6)3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。

(7)カルボン酸に代表される有機酸類およびこれらの半エステル類。

(8)ケイ酸、四フッ化ホウ酸。

等である。これらのなかで硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、フォスフィン類である。より好ましいものは、エビスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、フォスフィン類である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、(1)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物1モルに対して通常0.0001モルから

12

1.0モル使用するが、好ましくは、0.0001モルから0.5モル、より好ましくは、0.0001モルから0.1モル未満、最も好ましくは、0.0001モルから0.05モル使用する。硬化触媒の量がこれより多いと硬化物の屈折率、耐熱性が低下し、また着色する。これより少ないと十分に硬化せず耐熱性が不十分となる。

【0012】また、本発明の組成物は(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物、あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、さらには、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物と硬化重合して製造することもできる。(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物としては、エポキシ化合物、公知のエビスルフィド化合物、多価カルボン酸無水物等があげられる。一方、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、メタクリル、アクリル、アリル、ビニル、芳香族ビニル等の不飽和基を有するエポキシ化合物、エビスルフィド化合物、カルボン酸無水物等があげられる。単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、メタクリル、アクリル、アリル、ビニル、芳香族ビニル等の不飽和基を有する化合物があげられる。以下にエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物の具体例を示す。

【0013】エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、ビスフェノールスルフィド、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトール、1,3-および1,4-シクロヘキサジオール、1,3-および1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物等の多価アルコール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エポキシ化合物；アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタ

13

ル酸、イソ、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の多価カルボン酸化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるグリシジルエステル系エポキシ化合物；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ビス- (3-アミノプロピル) エーテル、1, 2-ビス- (3-アミノプロピル) エタン、1, 3-ビス- (3-アミノプロピル) -2, 2'-ジメチルプロパン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジン、m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-あるいは2, 6-トリレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル) プロパン等の一般ジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ- (4-ピペリジル) -メタン、1, 2-ジ- (4-ピペリジル) -エタン、1, 3-ジ- (4-ピペリジル) -プロパン、1, 4-ジ- (4-ピペリジル) -ブタン等の二級ジアミンとエビハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキシ化合物；

(8)

特開平10-298287

14

3, 4-エポキシシクロヘキシル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクリヘキサンジオキサイド、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) -5, 5-スビロ-3, 4-エポキシシクロヘキサン-メタジオキサン、ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) アジペート等の脂環式エポキシ化合物；シクロペンタジエンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセンエポキシド等の不飽和化合物のエポキシ化により製造されるエポキシ化合物；上述の多価アルコール、フェノール化合物とジイソシアネートおよびグリシドール等から製造されるウレタン系エポキシ化合物等をあげることが出来る。

【0014】エビスルフィド化合物の具体例としては、以上のエポキシ化合物のエポキシ基の一部あるいは全てをエビスルフィド化して得られるエビスルフィド化合物をあげることができる。

【0015】多価カルボン酸無水物等の具体例としては上述のエポキシ化合物のところで説明したエビハロヒドリンと反応させる相手の原料として上述したものをあげることができる。

【0016】また、以下にエビスルフィド基および／またはエポキシ基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の代表的具体例を示す。不飽和基を有するエポキシ化合物としては、ビニルフェニルグリシジルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等をあげることができる。不飽和基を有するエビスルフィド化合物としては上記の不飽和基を有するエポキシ化合物のエポキシ基をエビスルフィド化した化合物、例えば、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等をあげることができる。

【0017】単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス

15

〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ビス（2, 2-トリメチロールエチル）エーテルのヘキサアクリレート、ビス（2, 2-トリメチロールエチル）エーテルのヘキサメタクリレート等の1価以上のアルコールとアクリル酸、メタクリル酸のエステル構造を有する化合物；アリルスルフィド、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物；アクロレイン、アクリロニトリル、ビニルスルフィド等のビニル化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、メチルビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、 α -クロロスチレン、クロロビニルベンゼン、ビニルベンジルクロライド、バラジビニルベンゼン、メタジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物等があげられる。

〔0018〕また、エビスルフィド基および／またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物の好ましい具体例としてはエポキシ基あるいはエビスルフィド基を1個有する化合物をあげることができる。より具体的には、エチレンオキサイド、プロピレノオキサイド、グリシドール等のモノエポキシ化合物類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のグリシジルエステル類、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類あるいは、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド等のモノエビスルフィド化合物、上述のモノカルボン酸とチオグリシドール（1, 2-エビチオ-3-ヒドロキシプロパン）から誘導される構造を有するチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル（1, 2-エビチオプロピルオキシメタン）、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチオグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類をあげることができる。これらの中でより好ましいものはエビスルフィド基を1個有する化合物である。

〔0019〕本発明の（a）化合物中のエビスルフィド基および／またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物とは、硬化重合触媒の存在下、硬化重合し製造することが

(9)

特開平10-298287

16

できる。硬化触媒は、前述のアミン類、ホスフィン類、酸類等が使用される。具体例としては、前述のものがここでも使用される。

〔0020〕さらに、不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド等のパーオキサイド類；クメンヒドロパーオキサイド、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類；2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、1-〔（1-シアノ-1-メチルエチル）アゾ〕ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロパン）、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）等のアゾ系化合物等の公知の熱重合触媒、ベンゾフェノン、ベンゾインベンゾインメチルエーテル等の公知の光重合触媒が挙げられる。これらのなかで好ましいものは、パーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類、アゾ系化合物であり、より好ましいものは、パーオキサイド類、アゾ系化合物であり、最も好ましいものは、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、1-〔（1-シアノ-1-メチルエチル）アゾ〕ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロパン）2, 2'-アゾビス、（2, 4, 4-トリメチルペンタン）等のアゾ系化合物である。またこれらは、全て混合使用することができる。ラジカル重合開始剤の配合量は、組

17

成物の成分や硬化方法によって変化するので一概には決められないが、通常は組成物総量に対して0.01wt%～5.0wt%、好ましくは0.1wt%～2.0wt%の範囲である。

【0021】また、本発明の組成物を重合硬化して光学材料を得るに際して、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また、本発明の組成物は重合中に型から剥がれやすい傾向があり、場合によっては公知の外部および/または内部密着性改善剤を使用または添加して、得られる硬化材料と型の密着性を制御向上せしめることも必要である。ここに言う内部密着性改善剤とはたとえば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物等を言い、本発明の組成物100重量部に対して0.0001～5重量部使用することができる。本発明の組成物を重合硬化した材料にさらに染色性を付与せしめるために、染色性改善成分として水酸基を有する化合物を使用することも可能である。ここで言う水酸基を有する化合物とはたとえば3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートビスアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシドール等を言う。これらは、本発明の組成物100重量部に対して0.001～40重量部使用可能である。

【0022】本発明の組成物を重合硬化して得るに際し、原料となる(a)化合物および(b)化合物、さらには所望に応じて前述の硬化触媒、不飽和基を有しエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な例えばグリシジルメタクリレート、チオグリシジルメタクリレート(グリシジルメタクリレートのエポキシ基をエビスルフィド化したもの)等を併用する場合、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合可能な単量体、さらには密着性改善剤、本願記載の(b)化合物以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤混合後、次の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。即ち、混合後の原料をガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。原料(a)化合物、(b)化合物および副原料の(a)化合物のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能で、かつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物は、単独反応可能な場合は単独および/または反応可能な他の原料および/または副原料との組み合わせで、また、単独反応が不可能な場合は反応可能な他の原料および/または副原料との組み合わせで、その一部または

(10)

特開平10-298287

18

全量を注型前に触媒の存在下、または非存在下、攪拌下または非攪拌下で-100～160℃で、0.1～48時間かけて予備的に反応せしめた後、組成物を調整して注型を行う事も可能である。ここで言う単独反応可能とは、原料または副原料が、単独反応が不可能な化合物のみからなる場合、または単独反応が不可能でかつ互いに反応不可能な複数の成分よりなる場合を言う。硬化時間は0.1～100時間、通常1～48時間であり、硬化温度は-10～160℃、通常-10～140℃である。重合は所定の重合温度で所定時間のホールド、0.1℃～100℃/hの昇温、0.1℃～100℃/hの降温およびこれらの組み合わせで行うことができる。また、硬化終了後、材料を50から150℃の温度で10分から5時間程度アニール処理を行う事は、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じて染色、ハードコート、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、主原料である(a)化合物および(b)化合物と所望により使用されるエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される、硬化触媒、ラジカル重合開始剤、さらには密着性改善剤、安定剤等は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇を来し注型操作を困難にする等適当ではない。各原料および副原料はいかなる順序で混合しても良い。混合温度は-20℃から100℃程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は-10℃から50℃、さらに好ましいのは、-5℃から30℃である。混合時間は、1分から5時間、好ましくは5分から2時間、さらに好ましくは5分から30分、最も好ましいのは5分から15分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行う事は、後の中型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は0.1mmHgから700mmHg程度で行うが、好ましいのは10mmHgから300mmHgである。さらに、型に注入に際して、マイクロフィルター等で不純物等を濾過し除去することは本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好

40

50

19

ましい。

【0023】

【発明の効果】本発明の組成物を重合硬化して得られる硬化樹脂光学材料により、従来技術の化合物を原料とする限り困難であった十分に高い屈折率と、良好な屈折率とアッペ数のバランスを有する樹脂光学材料に、耐熱性を損なわずに高い耐酸化性を付与せしめる事が可能となった。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られた重合物の評価は以下の方法で行った。

耐酸化性：空气中で120℃、3時間加熱処理前後でのb値の変化量で評価。加熱後b値-加熱前b値=変化量とした。

耐熱性：曲げの動的粘弾性測定で弾性率0.5GPaを示す温度で評価を行った。測定条件は周波数10Hz、温度は30℃から130℃まで2℃/分で昇温した。屈折率(nD)、アッペ数(νD)：アッペ屈折計を用い、25℃で測定した。

【0025】実施例1

(a)化合物としてビス(β-エチチオプロピル)スルフィド 67重量部、(b)化合物としてチオフェノール 33重量部の合計100重量部に触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.399であった。ついでこの組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で10℃から120℃まで22時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表1に示した。

実施例2～16

実施例1と同様の操作を、表に示す組成に変更し、組成物100重量部に対して触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5使用してこれを繰り返した。どの場合も、得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を、実施例2～13は表1に、実施例14～16は表2に示した。

実施例17

(a)化合物としてビス(β-エチチオプロピル)スルフィド93重量部、(b)化合物としてチオフェノール7重量部の合計100重量部に、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部、抗酸化剤として2、

(11)

特開平10-298287

20

6-ジ-ter-ブチル-4-メチルフェノール0.2重量部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-ter-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。さらに10mmHgの減圧下十分に脱気を行った。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。ついでこの組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で10℃から120℃まで22時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

実施例18

実施例17と同様の操作を、(a)化合物としてビス(β-エチチオプロピル)スルフィド93重量部、(b)化合物としてn-ブチルチオグリコーレート7重量部の合計100重量部に触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部、抗酸化剤として2、6-ジ-ter-ブチル-4-メチルフェノール0.2重量部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-ter-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部を使用して行った。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.045であった。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

実施例19

実施例17と同様の操作を(a)化合物としてビス(β-エチチオプロピル)スルフィド95重量部、(b)化合物としてビス(2-メルカプトエチル)スルフィド5重量部の合計100重量部に触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部、抗酸化剤として2、6-ジ-ter-ブチル-4-メチルフェノール0.2重量部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-ter-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部を使用して行った。この時、(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

実施例20

(a)化合物としてビス(β-エチチオプロピル)スルフィド93重量部、(b)化合物としてチオフェノール7重量部の合計100重量部に密着性改善剤として3-

50

(12)

特開平10-298287

21

グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.05重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。ついで組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で10℃から120℃まで22時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。重合物は、また重合中に剥がれることもなく、レンズを得る事ができた。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、表面状態は密着性向上剤の添加で未使用の場合よりさらに良好となり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

実施例21

実施例20と同様の操作を(a)化合物としてビス(β-エビチオプロピル)スルフィド93重量部、(b)化合物としてn-ブチルチオグリコーレート7重量部の合計100重量部に密着性改善剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.05重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.045であった。重合物は、重合中に剥がれることもなく、レンズを得る事ができた。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、表面状態は密着性向上剤の添加で未使用の場合よりさらに良好となり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

実施例22

実施例20と同様の操作を(a)化合物としてビス(β-エビチオプロピル)スルフィド95重量部、(b)化合物としてビス(2-メルカプトエチル)スルフィド5重量部の合計100重量部に密着性改善剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.05重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。重合物は、重合中に剥がれることもなく、レンズを得る事ができた。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、表面状態は密着性向上剤の添加で未使用の場合よりさらに良好となり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

実施例23

(a)化合物としてビス(β-エビチオプロピル)スルフィド93重量部、(b)化合物としてチオフェノール7重量部の合計100重量部に染色性改善剤としてグリ

22

シドール5重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。ついで組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で10℃から120℃まで22時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、染色改善成分の添加で染色性が向上した。また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

実施例24

実施例23と同様の操作を(a)化合物としてビス(β-エビチオプロピル)スルフィド93重量部、(b)化合物としてn-ブチルチオグリコーレート7重量部の合計100重量部に染色性改善剤としてグリシドール5重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の合計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.045であった。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、染色改善成分の添加で染色性が向上した。また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

実施例25

実施例23と同様の操作を(a)化合物としてビス(β-エビチオプロピル)スルフィド95重量部、(b)化合物としてビス(2-メルカプトエチル)スルフィド5重量部の合計100重量部に染色性改善剤として3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート5重量部、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。この時(a)化合物中のエビスルフィド基の総計に対する(b)化合物中のSH基のモル比は0.061であった。得られたレンズは良好な耐酸化性および耐熱性を示し、染色改善成分の添加で染色性が向上した。また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表2に示した。

【0026】比較例1

実施例1と同様の操作を(a)化合物としてビス(β-エビチオプロピル)スルフィド100重量部、(b)化合物は用いず、触媒として2-ジエチルアミノエタノール0.5重量部を使用して行った。結果を表3に示した。(b)化合物を使用しなかったために耐酸化性が満足いくものではなかった。

比較例2~10

実施例1と同様の操作を表に示す組成で、組成物100

(13)

特開平10-298287

23

24

重量部に対し触媒として2-ジエチルアミノエタノール
0.5重量部を使用して行った。結果を表3に示した。

どの場合も(a)化合物中エビスルフィド基の総計に対
する(b)化合物中の活性水素の合計のモル比が本発明
の範囲を超えたために、耐熱性が不良であった。

比較例11

実施例1と同様な操作を表に示す組成で、組成物100*

*重量部に対し触媒として2-ジエチルアミノエタノール
0.5重量部を使用して行った。結果を表3に示した。

(a)化合物として本発明外のエビスルフィド化合物を
使用したため、耐酸化性が満足のいくものではなかつ
た。

【0027】

【表1】

表1

	組成 (重量部)		SH基/ エビスルフィド基	耐酸 化性	耐熱 性 °C	nD	vD
	(a)	(b)					
実施例 1	1	1	0.399	0.01	69	1.686	35
"	2	2	0.399	0.00	68	1.670	38
"	3	3	0.242	0.01	76	1.692	35
"	4	4	0.247	0.01	73	1.681	37
"	5	5	0.149	0.02	88	1.698	36
"	6	6	0.152	0.01	86	1.690	37
"	7	7	0.061	0.02	94	1.703	36
"	8	8	0.064	0.02	92	1.700	37
"	9	9	0.058	0.03	92	1.700	37
"	10	10	0.048	0.03	91	1.689	37
"	11	11	0.061	0.02	94	1.708	36
"	12	12	0.044	0.03	95	1.708	36
"	13	13	0.070	0.01	97	1.708	36

1) SH基/エビスルフィド基: (a) 中のエビスルフィド基に対する (b) 中のSH基のモル比

【0028】

【表2】

25

(14)

特開平10-298287

26

表2

	組成 (重量部)		SH基/ ヒドロキシ基	耐酸 性	耐熱 性	nD	γD
	(a)	(b)					
実施例 14	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(95) 1,2-ビス(2-メチル-2-プロピル)エーテル	(5)	0.054	0.02	92	1.708
" 15	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(5)	0.057	0.02	91	1.699
" 16	ビス(2-β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(4)	0.071	0.01	89	1.688
" 17	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(7)	0.061	0.00	93	1.703
" 18	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(7)	0.045	0.00	91	1.697
" 19	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(5)	0.061	0.00	93	1.708
" 20	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(7)	0.061	0.01	93	1.703
" 21	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(7)	0.045	0.02	90	1.697
" 22	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(5)	0.061	0.01	92	1.707
" 23	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(7)	0.061	0.01	91	1.695
" 24	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(7)	0.045	0.02	90	1.687
" 25	ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	1,2-ビス(β-ヒドロキシプロピル)エーテル	(5)	0.061	0.01	92	1.701

- 1) SH基/エピスルフィド基: (a) 中のエピスルフィド基に対する (b) 中のSH基のモル比
2) 組成物100重量部に対し、抗酸化剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.5重量部および紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール 0.1重量部添加。
3) 組成物100重量部に対し、密着性改善剤として3-グリシドキシトリメトキシシラン 0.5重量部添加。
4) 組成物100重量部に対し、染色性改善剤としてグリシドール 5重量部添加。
5) 組成物100重量部に対し、染色性改善剤として3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート 5重量部添加。

【0029】
【表3】

表 3

	組成 (重量部)		SH基/ 式 SH ₂ 基 ¹⁾	耐酸 化性	耐熱 性 °C	nD	vD
	(a)	(b)					
比較例 1	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(100)	0.000	0.56	>13	1.708	36
" 2	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(55)	0.662	0.01	41	1.677	33
" 3	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(55)	0.607	0.01	42	1.659	38
" 4	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(52)	0.613	0.00	38	1.632	40
" 5	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(65)	0.622	0.00	47	1.705	36
" 6	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(60)	0.560	0.00	48	1.705	36
" 7	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(70)	0.572	0.01	49	1.706	36
" 8	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(65)	0.553	0.00	48	1.705	36
" 9	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(65)	0.582	0.01	44	1.680	34
" 10	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(70)	0.580	0.01	43	1.675	34
" 11	ビス(β-ε-チロニル)ジメチルジエーテル	(93)	0.128	1.51	91	1.624	30

1) SH基/エビスルフィド基: (a) 中のエビスルフィド基に対する (b) 中のSH基のモル比

フロントページの続き

(72)発明者 水野 勝之
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京研究所内

(15)

特開平10-298287

28

10

20

30